



MD 4909 B1 2024.12.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4909** (13) **B1**
(51) Int.Cl: *C07D 213/88* (2006.01)
C07D 213/50 (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
C09K 11/54 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: a 2023 0023 (22) Data depozit: 2023.07.25	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2024.12.31, BOPI nr. 12/2024
(71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: DANILESCU Olga, MD; BULHAC Ion, MD; COCU Maria, MD; BOUROȘ Pavlina, MD; KULICOVA Olga, MD; PODGORNÎI Daniel, MD (73) Titular: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Polimer coordinativ bidimensional al zincului cu proprietăți fotoluminescente

(57) Rezumat:

Invenția se referă la chimia coordinativă, în special la sinteza unui compus coordinativ nou al zincului(II) cu bis-hidrazone heteroaromate, cu proprietăți fotoluminescente.

Conform invenției, se revendică poli-[bis{2,6-diacetilpiridin-bis(izonicotinoilhidrazonato) (2-)}dizinc(II)] cu formula $[Zn_2(L)_2]_n$, în care H_2L reprezintă 2,6-diacetilpiridin-bis(izonicotinoilhidrazonă).

Rezultatele studiului fotoluminescenței au demonstrat că polimerul coordinativ revendicat emite fluorescență verde cu maximul la 2,4 eV (510 nm), cu o intensitate de emisie de 10 ori mai înaltă comparativ cu H_2L .

Revendicări: 1

Figuri: 3

MD 4909 B1 2024.12.31

Descriere:

Invenția se referă la chimia coordinativă, în mod special la sinteza unui polimer coordinativ bidimensional nou al zincului(II) în baza agentului de coordinare 2,6-diacetilpiridin-bis(izonicotinoilhidrazonă), care manifestă proprietăți fotoluminescente.

Natura ionilor metalici și a agenților de coordinare utilizați în procesul de obținere a compușilor coordinativi este un factor important, ca urmare ionii metalici de Zn(II) cu configurație d^{10} generează complecși cu nuclearitate și poliedre de coordinare diverse (Afkhami F.A., Khandar A.A., Mahmoudi G., Amini M., Molins E., Garczarek P., Lipkowski J., White J.M., Kirillov A.M. New cadmium(II) and zinc(II) coordination polymers derived from a pyridine-hydrazone block: self-assembly generation, structural and topological features, and theoretical analysis. *Inorganica Chimica Acta*, 2017, vol. 458, pp. 68-76 <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.12.020>), care în unele cazuri, în funcție de variația factorilor sterici, electronici, de împachetare etc., pot manifesta activitate fotoluminescentă (Wu M., Yang D.-D., Zheng H.-W., Liang Q.-F., Li J.-B., Kang Y., Jin L.-P. A multi-binding site hydrazone-based chemosensor for Zn(II) and Cd(II): a new strategy for the detection of metal ions in aqueous media based on aggregation-induced emission. *Dalton Transactions*, 2021, vol. 50(4), pp. 1507–1513 <https://doi.org/10.1039/D0DT04062B>). Aceasta poate servi ca bază pentru aplicarea materialelor în diferite domenii științifice sau tehnice, de exemplu, în calitate de potențiale materiale fluorescente precum LED-urile sau tuburi fluorescente. La rândul său, agenții de coordinare utilizați la sinteza noilor compuși coordinativi în funcție de structura și compoziția chimică pot manifesta proprietăți fotoluminescente. Este dificil de prognozat manifestarea activității fotoluminescente de către complecșii noi obținuți în rezultatul complexării agenților de coordinare la ionii metalici.

Se cunosc cazuri când în rezultatul complexării agentului de coordinare la ionul metalic activitatea fotoluminescentă a complexului în baza acestuia descrește esențial. Ca exemplu, un rezultat similar a fost observat și la coordonarea ligandului emițător 2,6-diacetilpiridin-bis(nicotinoilhidrazonă) cu formarea polimerilor coordinativi homo- și heterometalici ai Cd(II) și Zn(II), ale căror spectre de luminescență (FL) demonstrează reducerea vizibilă a intensității FL comparativ cu cea a agentului de coordinare [1].

Recent, a fost demonstrat că și complexul mononuclear al Cd(II), cu formula $[Cd(H_2L)(NO_3)_2]$ ($H_2L = 2,6\text{-diacetilpiridin-bis(izonicotinoilhidrazonă)}$) evidențiază o activitate fotoluminescentă esențial scăzută comparativ cu cea a agentului de coordinare [2].

Dezavantajul compușilor descriși în [1] și [2] constă în intensitatea FL mult mai slabă comparativ cu cea a complexului revendicat.

Cea mai apropiată soluție cunoscută în literatura de specialitate este compusul coordinativ al Zn(II) cu o dipicolinoil dipirolil cetona ($[Zn_4L_4]$) [3]. Proprietățile fotoluminescente ale acestuia sunt caracterizate prin emisie fluorescentă cu maxim situat în altă regiune spectrală (galben-albastră, 450-550 nm). Analizând profilul spectrului de emisie al complexului revendicat și cel al analogului proxim [3], se observă că sunt similare, dar maximum de emisie fluorescentă este deplasat cu 35 nm. În spectrul FL al analogului proxim valoarea maximă este la 475 nm (regiunea albastră a spectrului vizibil), iar în cel al complexului revendicat – la 510 nm (regiunea verde a spectrului vizibil).

Dezavantajele acestui complex sunt:

- Acesta emite în altă regiune spectrală, și anume regiunea galben-albastră, alta decât a compusului revendicat;

- Măsurătorile FL au fost efectuate în soluția analogului proxim, dar nu în stare solidă precum cele ale complexului revendicat. În soluție pot avea loc schimbări esențiale în compoziția chimică a complexului, precum hidroliza/solvoliza, izomerizarea ș.a.

Pentru utilizarea materialelor fotoluminescente este importantă, pe lângă intensitatea emisiei, și sinteza unor compuși cu maxime de emisie cât mai variate. Acest lucru permite lărgirea funcționalității materialelor, în special, pentru obținerea surselor de lumină prin combinarea surselor de emisie cu maximuri diferite.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în extinderea gamei de compuși coordinativi cu structură polimerică și proprietăți fotoluminescente prin sinteza unui polimer coordinativ nou bidimensional al zincului(II) cu 2,6-diacetilpiridin-bis(izonicotinoilhidrazonă) (H_2L), care totodată posedă o activitate fotoluminescentă în regiunea verde a spectrului vizibil.

Esența invenției constă în faptul că a fost sintetizat un polimer coordinativ nou fluorescent al Zn(II) – poli-[bis{2,6-diacetilpiridin-bis(izonicotinoilhidrazonato)(2-)}dizinc(II)] cu formula $[Zn_2(L)_2]_n$, în care H_2L reprezintă baza Schiff 2,6-diacetilpiridin-bis(izonicotinoilhidrazonă).

Rezultatul tehnic al invenției constă în obținerea unui complex nou, care manifestă activitate fotoluminescentă de 10 ori mai înaltă comparativ cu cea a agentului de coordonare lunofofor (H_2L), cu maximul de emisie la 510 nm în regiunea verde a spectrului vizibil.

Avantajele invenției revendicate constau în:

- procedeul de sinteză a compusului coordinativ revendicat este simplu în executare, iar substanțele inițiale sunt accesibile comercial;

- compusul coordinativ revendicat manifestă activitate fotoluminescentă, de 10 ori mai înaltă decât agentul de coordonare, fapt stabilit prin evaluarea efectului de emisie fluorescentă (regiunea verde a spectrului vizibil) în intervalul 460-620 nm;

- în rezultatul absorbției luminii complexul revendicat emite fluorescență verde, care poate fi observată chiar și cu ochiul liber.

Polimerul coordinativ revendicat - $[Zn_2(L)_2]_n$, atât și procedeul de sinteză a lui, datele structurale, cât și proprietățile fotoluminescente nu sunt descrise în stadiul tehnicii.

Rezultatele studiului fotoluminescenței au demonstrat că polimerul coordinativ revendicat emite fluorescență verde cu maximul la 2,4 eV (510 nm), cu intensitate de emisie semnificativ mult mai înaltă comparativ cu cea a agentului de coordonare lunofofor H_2L , și care poate fi atribuită tranziției $\pi \cdots \pi$.

Invenția se explică prin figurile ce urmează și reprezintă:

figura 1 – Structura fragmentelor celor doi polimeri coordinativi cristalografic independenți A (a) și B (b) cu evidențierea modului de formare a acestora;

figura 2 – Difractograma PXRD pentru compusul coordinativ revendicat;

figura 3 – Spectrele de emisie pentru polimerul coordinativ 2D $[Zn_2(L)_2]_n$ și agentul de coordonare (H_2L).

Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1. Sinteza polimerului coordinativ poli-[bis{2,6-diacetilpiridin-bis(izonicotinoilhidrazonato)(2-)}dizinc(II)], cu formula $[Zn_2(L)_2]_n$

Procedeul de obținere a acestui polimer coordinativ include dizolvarea amestecului format din $Zn(BF_4)_2 \cdot xH_2O$ cu masa de 0,024 g (0,1 mmol), 2,6-diacetilpiridină – 0,016 g (0,1 mmol) și hidrazida acidului izonicotinic cu masa de 0,028 g (0,2 mmol) în amestec de solvenți constituit din 5 mL dimetilformamidă și 3 mL metanol, introducerea amestecului reactant într-o autoclavă din teflon (cu volumul de 10 mL), care este închisă ermetic și plasată într-o sobă cu programare și încălzită până la 100°C timp de 48 de ore, menținându-se o temperatură constantă, apoi răcit până la temperatura camerei cu viteză de 0,06°C/min. După răcirea autoclavei până la temperatura camerei în ea se identifică două tipuri de cristale: prisme de culoare galben-pal (compusul revendicat) și cuburi de culoare galben-oranj. Cristalele se filtrează, se usucă în aer liber și se separă mecanic. Randamentul compusului revendicat constituie 35-40%.

Spectrul IR (ν , cm^{-1}) pentru complexul revendicat: 3648 s*, 3369 s, 3053 m*, 1734 s, 1668 s, 1606 m, 1590 m, 1577 m, 1566 m, 1510 f.i*, 1463 i*, 1377 i, 1363 i, 1336 m, 1311 m, 1299 m, 1261 s, 1224 s, 1216 s, 1195 s, 1162 m, 1130 s, 1104 s, 1058 m, 1028 m, 1007 m, 994 m, 928 s, 912 s, 880 s, 858 s, 846 s, 830 s, 813 m, 762 m, 753 m, 748 m, 708 m, 699 m, 687 m, 666 m, 650 s, 584 s, 537 s, 449 s, 429 s, 409 s. (*intensitatea relativă a benzii de absorbție: f. i – foarte intensivă, i – intensivă, m – medie, s – slabă).

Metoda de sinteză a H_2L constă în condensarea 2,6-diacetilpiridinei cu hidrazida acidului izonicotinic în raport molar de 1:2, descrisă în literatură (Mazza P., Orcesi M., Pelizzi C., Pelizzi G., Predieri G., and Zani F. Synthesis, structure, antimicrobial and genotoxic activities of organotin compounds with 2,6-diacetylpyridine nicotinoyl- and isonicotinoylhydrazones. Journal of Inorganic Biochemistry, 1992, vol. 48, p. 251-270).

Exemplul 2. Studiul structural

Structura cristalină a compusului a fost stabilită, utilizând metoda difracției razelor X pe monocristal. Polimerul coordinativ $[Zn_2(L)_2]_n$ cristalizează în grupul spațial $P2_1/c$ din singonia monoclinică (tabel). În cristal au fost stabiliți doi polimeri coordinativi 2D cristalografic independenți (A și B), în partea asimetrică a celulei elementare au fost evidențiate fragmentele cristalografic independente ale acestora, fiecare conținând câte doi atomi de zinc (Zn(1) și Zn(2), precum și Zn(3) și Zn(4)), uniți între ei prin doi liganzi H_2L (fig. 1(a, b)). Ca urmare acești polimeri coordinativi au formulă similară $[Zn_2(L)_2]_n$. Poliedrele

de coordinare ale celor patru atomi de metal reprezintă bipiramide tetragonale distorsionate formate de setul de atomi donori N_4O_2 . Distanțele interatomice din poliedrele de coordinare Zn–O au valori în intervalul 2,016(4) – 2,191(3), iar Zn–N - în intervalul 2,039(5) – 2,272(4) Å, doar distanța Zn4–N8* fiind cu mult mai mare (2,65(3) Å). Toți patru liganzi organici coordinează în forma bideprotonată.

Formarea polimerilor coordinativi 2D în cristal este cauzată de faptul că acești liganzi antrenează la coordinare nu doar atomii de oxigen și azot interni, dar și atomii de azot terminali ai fragmentelor învecinate (fig. 1 (a, b)). Ca rezultat, poliedrele de coordinare ale atomilor Zn(1) și Zn(3) sunt formate de atomii de baza N,N,O a celor doi liganzi, iar ultimii coordinează la atomii Zn(2) și Zn(4), respectiv, doar antrenând seturile N,O. Poliedrele de coordinare ale atomilor Zn(2) și Zn(4) sunt completate deja de atomii terminali ce aparțin la fragmentele învecinate. Acești polimeri coordinativi în cristal sunt legați între ei (A cu A, B cu B și A cu B) doar prin legături de hidrogen fine de tipul C–H...O și C–H...N. De asemenea, rețelele fragmentelor A și B sunt stabilizate prin interacțiuni fine $\pi\cdots\pi$, iar în cristal interacțiunile fine de tipul C–H... π stabilizează în parte rețelele (A și B).

Pentru a demonstra puritatea cristalelor separate mecanic a fost utilizată difracția razelor X pe pulbere (PXRD). Compararea difractogramei PXRD, obținute experimental în rezultatul difracției cu raze X pe pulbere, sunt în concordanță cu datele simulate în baza rezultatelor structural obținute în urma difracției cu raze X pe monocristal și demonstrează că studiul luminescenței polimerului coordinativ 2D revendicat a fost efectuat având substanță pură cu o singură fază (fig. 2).

Tabel

Date cristalografice pentru $[Zn_2(L)_2]_n$	
Formula empirică	$C_{42}H_{34}N_{14}O_4Zn_2$
Mr	929,578
Singonia	Monoclinică
Grupul spațial	$P2_1/c$
Z	8
a(Å)	27,9664(13)
b(Å)	12,4348(6)
c(Å)	23,9551(7)
β (grad)	93,692(3)
V(Å ³)	8313,2(6)
D_c (g/cm ⁻³)	1,485
Dimensiunile cristalului (mm ³)	0,40 x 0,32 x 0,03
Reflexele colectate	3808
Parametri fițați (precizați)	1125
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0722; 0,0982
R_1, wR_2 (pentru toate reflexele)	0,1645; 0,1208

Exemplul 3. Proprietățile fotoluminescente ale polimerului coordinativ $[Zn_2(L)_2]_n$

Spectrele de fotoluminescență ale cristalelor complexului $[Zn_2(L)_2]_n$ și ale H_2L au fost înregistrate în stare solidă la temperatura camerei la instalația Excitation YAG dotată cu laser pulsant cu azot ($\lambda=337,1$ nm), în regiunea vizibilă a spectrului. Profilul spectrelor de emisie indică superpoziții a mai multor procese radiative, din acest motiv pentru deconvoluția benzilor s-a utilizat funcția Gauss. Dacă spectrul agentului de coordinare H_2L prezintă o bandă intensă, cu maximul situat în regiunea albastră a spectrului vizibil la 2,5 eV și 2,7 eV (500-600 nm), atunci spectrul complexului revendicat se caracterizează prin emisie fluorescentă cu maxim situat în regiunea verde (550-650 nm) a spectrului vizibil, cu maximul la 2,4 eV (510 nm), care poate fi atribuită tranziției $\pi\cdots\pi$.

Este cunoscut faptul că stimularea activității fotoluminescente a compușilor coordinativi comparativ cu cea a agenților de coordinare poate fi generată ca rezultat al complexării ionilor metalici cu liganzii organici ce conțin fragmente cromofore precum fragmentul aromatic, grupa azometinică ($-RC=N-$) etc., dar și ca urmare a formării legăturilor de hidrogen, precum și apariției interacțiunilor de tip $\pi\cdots\pi$ (Das K., Konar S., Pal P., Jana A., Chatterjee S., Mukhopadhyay S. Syntheses, X-ray crystal structures and spectroscopic characterization of rare μ -di- Σ pyrazole based bridging keto carbonyl complexes derived from Cd(II) salts. Polyhedron, 2015, vol. 85, pp. 172–180 <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.08.043>).

Apariția interacțiunilor fine de tip $\pi \cdots \pi$ se confirmă în complexul revendicat în urma determinării structurii compusului prin studiul cu raze X pe monocristal.

În rezultatul studiului comparativ al profilului spectrelor complexului revendicat și H_2L este de remarcat că complexul prezintă o intensitate a FL de 10 ori mai înaltă decât cea a agentului de coordonare H_2L , ceea ce demonstrează proprietățile fotoluminescente pronunțate. Poate fi evidențiat rolul esențial al ionului de $Zn(II)$ în rezultatul complexării cu ligandul H_2L , stimulând esențial emisia fluorescență a ligandului luminozor. În contextul acestor rezultate polimerul 2D nou $[Zn_2(L)_2]_n$ manifestă o activitate fotoluminescentă înaltă și poate fi propus în calitate de material fluorescent verde, precum materialele emițătoare de lumină (de exemplu, dioda luminescentă sau LED-ul).

Mulțumiri: Rezultatele incluse în cererea de brevet de invenție au fost realizate în cadrul a trei proiecte din "Programul de stat (2020-2023)", finanțate de ANCD: 20.80009.5007.28 cu titlul: "Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complexelor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati”; 20.80009.5007.15 cu titlul "Implementarea principiilor ingineriei cristalelor și cristalografiei cu raze X pentru designul și crearea materialelor hibride organice/anorganice cu proprietăți avansate fizice și biologice active funcționale” și 20.80009.5007.19 cu titlul "Noi materiale uni-,bi- și tridimensionale cu proprietăți magnetice, optice și dielectrice dirijate pe baza metalelor de tranziție”.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. O. Danilescu, P. N. Bourosh, O. Petuhov, O. V. Kulikova, I. Bulhac, Yu. M. Chumakov and L. Croitor. Crystal engineering of Schiff base $Zn(II)$ and $Cd(II)$ homo- and $Zn(II)M(II)$ ($M = Mn$ or Cd) heterometallic coordination polymers and their ability to accommodate solvent guest molecules. *Molecules*, 2021, vol. 26(8), p. 2317-2331, găsit în Internet la data 05.09.2024 URL: <<https://doi.org/10.3390/molecules26082317>>
2. O. Danilescu, P. Bourosh, O. V. Kulikova, Yu. M. Chumakov, I. Bulhac and L. Croitor. Dihydrazone Schiff base ligands - appropriate chemosensors for $Cd(II)$ detection. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, vol. 146, p. 110199, găsit în Internet la data 05.09.2024 URL: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110199>
3. Wei X., Wang Q., Tang W., Zhao S., Xie Y. Combination of pyrrole and pyridine for constructing selective and sensitive Zn^{2+} probes. *Dyes and pigments*, 2017, vol. 140, p. 320-327, găsit în Internet la data 05.09.2024 URL: <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.064>>

(57) Revendicări:

Poli-[bis{2,6-diacetilpiridin-bis(izonicotinoilhidrazonato)(2-)}dizinc(II)] cu formula $[Zn_2(L)_2]_n$, în care H_2L reprezintă 2,6-diacetilpiridin-bis(izonicotinoilhidrazonă), care manifestă proprietăți fotoluminescente, în regiunea verde a spectrului vizibil.

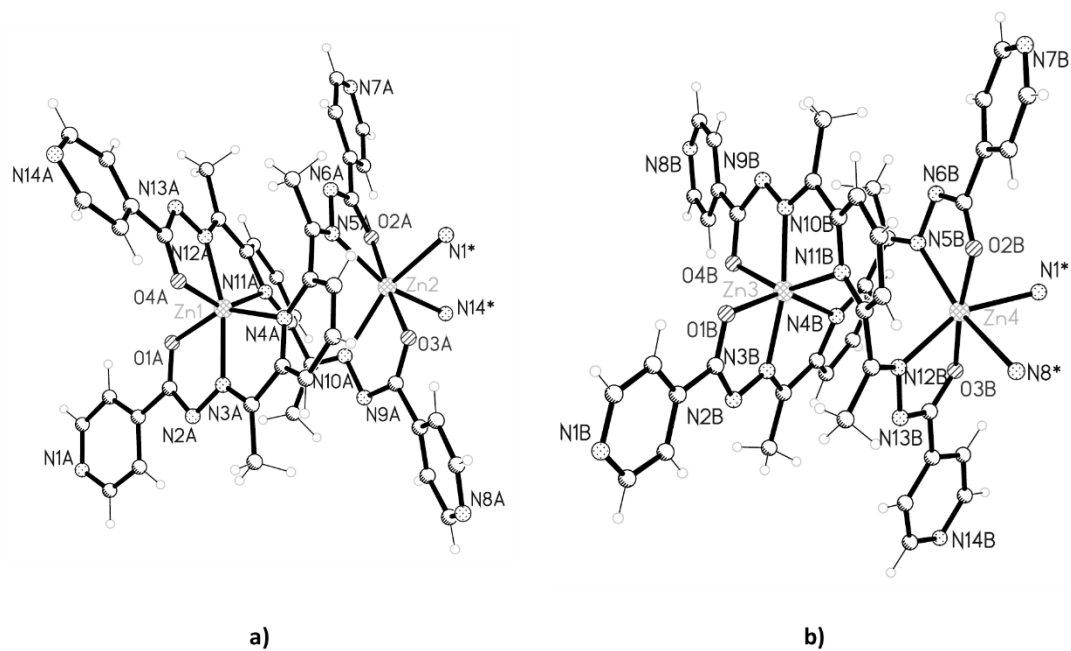


Fig. 1

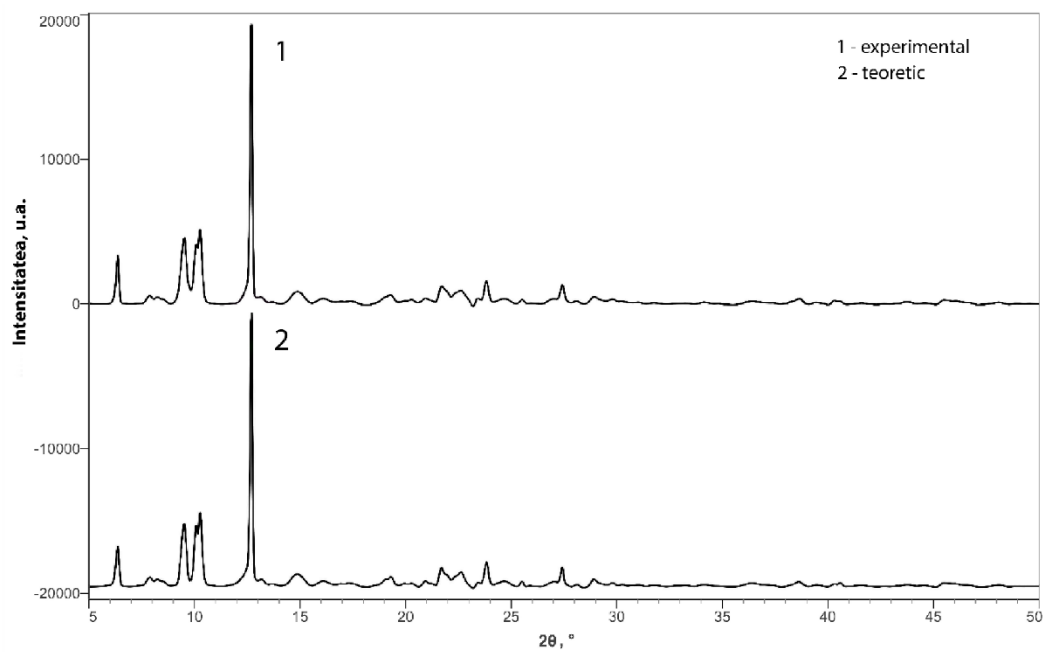


Fig. 2

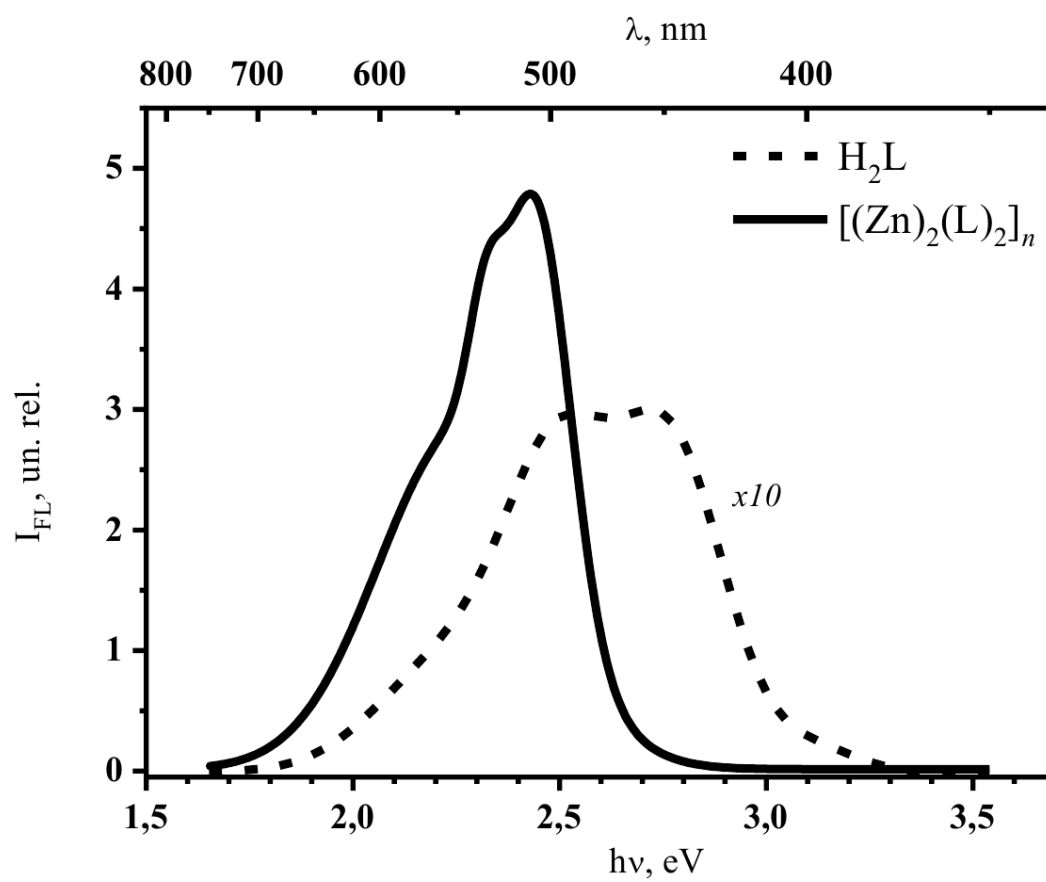


Fig. 3